

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-290977

(43)Date of publication of application: 05.11.1996

(51)Int.CI.

CO4B 35/66

C23C 4/10

(21)Application number: 07-093767

(71)Applicant: SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing: 19.04.1995 (72)Inventor: MORI MAKOTO

SAKAI ITSUO

(54) THERMAL SPRAYING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve uniformity of a sprayed coating having improved fluidity, comprising a metal oxide subjected to surface treatment with a surfactant, having a specific particle size. CONSTITUTION: This thermal spraying material is obtained by subjecting metal oxide powder which comprises one or more of alumina, titania, aluminum titanate, yttria, alumina/zirconia, zircon sand, mullite, spinel, calcia stabilized zirconia, yttria stabilized zirconia, oxide nickel, etc., and has 2-100ì m particle size to surface treatment with 0.03-2wt.% based on the metal oxide of at least one surfactant selected from sodium alkylnaphthalate, sodium dodecylbenzenesulfonate and a sodium alkyldiphenyl ether disulfonate, for example, by making the surfactant into an aqueous solution or a non-aqueous solution and bringing the metal oxide powder into contact with the solution and drying the metal oxide powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) [[木国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平8-290977

(43)公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.CL*

識別紀号 广内整理番号

FI

技術表示簡所

C 0 4 B 35/66

C23C 4/10

C 0 4 B 35/68 C23C 4/10 W

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 5 頁) The control of the co

(21)出願番号

特顯平7-93767

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(22) 出順日

华成7年(1995)4月19日

(72) 矩明省 藻 誠

長野県塩尻市大学宗賀工器地 昭和電工株

式会社塩尻工場内

(72)発明者 坂井 逸雄

投野県塩尻市大学宗賀1番耶 昭和電工株

式会社监风工场内

(74)代與人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 溶射材料

(57)【要約】

【目的】 溶射材料の流動性を改善し、良質な特性の溶射皮膜を形成することのできる溶射材料を提供する。 【構成】 所定の粒度の金属酸化物を界面活性剤で表面 処理した溶射材料・

[特許請求の範囲]

[請求項 1] 界面活性剤で表面処理され、粒度が2~ 100μmである金属酸化物からなることを特徴とする 溶射材料。

【請求項 2】 男面活性剤がアルキルナフタレンスルホ ン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウ ム から選ばれる少なくとも 1種であ ることを特徴とする 侍許請求の範囲第1項 記載の溶射材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は金属酸化物からなる溶射 材料に関する。

100021

【従来の技術】溶射材料は、多くの場合セラミックス等 の金属酸化物あるいはAI、Ta、Cu、Mo等の高融 点金属等の粉末からなり、金属酸化物の場合、電融また は焼精した原料を粉砕し、その後分級した粉末である。 [0003]

【発明が解決しようとする課題】 ブラズマ溶射の場合、 高温高速のブラズマフレーム の流れの中に上記のような 溶射材料粉末を安定して送り込む必要がある。供給が不 安定となると、造られる溶射皮膜の膜厚、気孔室等に不 均一性を生じる。安定して溶射材料を供給するため、溶 射材料に対しては流動性改善の処理がいろいろ行なわれ ている。例えば、粉末形状を球状化したり、溶射材料か ら微粉、特に10µm以下の微粉末をカットし、微粉割 合を減少させたりしている。

[ロロロ4] ところが、粉末形状の球状化には特別な工 程、処理または手段が必要で、溶射材料の生産コストをアップし過ぎで問題があり、また、微粉末をカットすると、溶射皮膜の面担さ、緻密さを好ましくするための溶 射材料の最適の粒度分布と隔たりができ、好ましい特性 の溶射皮膜が得られず、耐食性、耐磨 耗性、皮膜強度等 に問題がでてくる。本発明は、溶射材料の流動性を改善 することを目的とする.

(0005)

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成すべ く、種々検討した結果、界面活性剤で表面処理され、粒 度が2~100μmであ る金属酸化物からなることを特 **敵とする溶射材料並びに該界面活性剤がアルキルナフタ** レンスルホン酸ナトリウム 、ドデシルベンゼンスルホン 酸ナトリウム 、アルキルジフェニルエーテルジスルホン 酸ナトリウム から選ばれる少なくとも 1 種であ ることを 特徴とする溶射材料を見出した。

【〇〇〇5】本発明の金属酸化物は、金属元素と酸素と の化合物で、具体的にはアルミナ、チタニア、チタン酸 アルミニウム、イットリア、アルミナ・ジルコニア、ジ ルコンサンド、ム ライト、スピネル、カルシア安定化ジ ルコニア、マグネシア安定化ジルコニア、イットリア安

定化ジルコニア、酸化ニッケルなどがあ り、これら金属 酸化物の1種または2種以上を使用する。

【〇〇〇7】 本発明の金属酸化物の粒度としては、 2~ 100pmが適する。2pm未満の粉末が含まれると溶 射材料粉末のプラスマフレーム の流れへの送り込みが非 常に不安定となり、溶射膜厚や気孔率等の制御に支障を 来たし、100µ m を越えると溶射時、十分に溶融し難 く、溶射材料の付着効率が悪くなり経済的にも好ましく ない。更に、溶射皮膜の耐食性、耐摩 耗性、高強度等の 向上のためには皮膜の緻密性が必要であ り、溶射材料と しての金属酸化物の粒度としては、8~50μm、4~ 3 D µ m、2~2 D µ m の順でより緻密となるので、こ れらの粒度範囲のものが好ましい。 これらの粒度範囲の ものは、退度等の影響を受け易く溶射材料の流動性は劣 るため、本発明の界面活性剤で表面処理されたものは大 きな流動性の改善が図られる。

【0008】次に界面活性剤について述べる。 界面活性 利による表面処理によって流動性は改善されるが、流動 性の改善の程度からすると、界面活性剤のうちではアニ オン界面活性剤が好ましく、より好ましくはスルホン酸 ナトリウム 埜(- SO3 N e 基)を有するアニオン界面 活性剤であ り、更に好ましくはアルキルナフタレンスル ホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム である。本発明は、上記のような種々の界面活性到ウムである。 から選ばれる少なくとも1種を使用するものである。

[〇〇〇9] 金属酸化物を表面処理する界面活性剤の量 はロ. ロ3~2wt※が好ましく、より好ましくはロ. 03~0,5wt%である。0,03wt%未満では流動性改善という処理効果が十分に顕在化せず、また2w t%を越えてもそれ以上の効果はでないので経済的でな く好ましくない。

【0010】界面活性剤で表面処理する方法は、金属酸 化物と上記の界面活性剤とを接触させることにより行な うことができ、接触させる方法も一般的な方法によるもので特に限定するものでない。例えば界面活性剤の入っ た溶液(水溶液または非水溶液)に金属酸化物を浸した り、または界面活性剤ないしはその溶液を金属酸化物に 峨靄し表面に付着させればよい。 接触のいずれの方法に よっても、処理された粉末は、多くの場合銃いて乾燥処 理をして溶媒の蒸発も兼ねて界面活性剤を金属酸化物に 強く付着ないしは吸着されるのが好ましい。

【0011】本発明である男面活性剤で表面処理された 金属酸化物の溶射材料が流動性で優れている理由は十分には分からないが、その理由の一つとして、一般的に親水性の金属酸化物の表面にアニオン界面活性刻等の親水 **基が配向し、当該界面活性剤等の疎水基が外側に向くた** め、当該金属酸化物は温度の影響を受け難くなり、流動 性が向上するものと考えられる。

[0012]

【実施例】以下に実施例および比較例にて詳説する。

実施例1~18 チタン酸アルミニウム の粉末 (平均粒子径 d50= 1 4 p m、 粒度分布 4~30 μm) 1 kg に対し、3種の界面 活性剤、即ちアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム (花王(株) 製 ペレックスNBL)、ドデシルペンゼ ンスルホン酸ナトリウム (花王(株) 製 ネオペレック スF-25) およびアルキルジフェニルエーテルジスル ホン酸ナトリウム (花王 (株) 製 ペレックスSSH) につき表1に示す添加重になるように溶液濃度を設定し た上記のそれぞれの界面活性剤水溶液 60ccを類状に 喰霧しながら、チタン酸アルミニウム 粉末をミキサーで 温合しつつ添加した。添加後、120℃で10時間乾燥

し、実施例1~18の溶射材料とした。

【0013】それぞれの実施例のものに対し、JIS Z2504-1979に規定の「孔径5.0mmφのオ リフィスを持った漏斗」に準 じた形状であ るが孔径を 4. 8 mm ¢ にしたA I 製漏斗を用いて流動性を評価し た。該漏斗の底部孔に栓をし、各測定試料50gを該漏 斗内に入れ、孔底部の栓を外すと同時に振動数5 D H z で加速度1, 5Gの振動を加え、試料粉末の全量が流下 するのに要する秒数をn = 5回測定し、その平均値を表 1に示す。

[0014]

绘图 %. 数例 %.	动化的幼	界面泛性测名	华加度 (w t.96)	海灼性 (抄)
1		アルギ ルナフクレン スルホン値ケトリウム	0.03	38
1 2			ប់. ជដ	3 2
3			0.1	30
4			D. 5	28
5	1		3. 0	26
6	1		3, 0	26
1 7	1	アルキルジフェニル エーテルジスルホン機 テトリウム	0. 00	4.2
# 3	1		0, 00	30
9	-		0. 1	28
10	4~30 um		Ů. fi	27
96 1 1			3. 0	25
12	-		3. 0	25
1 2	{	ド 平 シルベンゼン スルホン僧ナト5ウム	0.03	45
1			0. 08	43
			0. 1	38
			0. 5	35
1			2. 0	30
			3. 0	28
12 12 81	<u> </u>		0	66

[0015]比較例1

実施例 1~18に使用したチタン酸アルミニウム の粉末 を界面活性剤処理せず、そのままのものにつき実施例 1 ~18と同様に流動性を測定し、表1に示した。 [0015] 実施例19~21および比較例2 平均粒子径 d 50= 20 μ m、粒度分布 5~ 40 μ mのチタン酸アルミニウム 粉末に対し、実施例 1 と同様のアル キルナフタレンスルホン酸ナトリウム を表2に示す添加 量になるように実施例1と同様に処理するとともに流動 性を測定した。その値を表2に示す。また、上記粉末に 対し界面活性剤で処理しないものを比較例2とし、その 流動性を測り、その値を表2に示す。

【0017】実施例22~31および比較例3 平均粒子径d50= 12 μm、粒度分布4~30 μmのアルミナ粉末に対し、表2に示すような添加量の界面活性 射処理、即ち実施例1~12と同じアルキルナフタレン スルホン酸ナトリウム 、アルキルジフェニルエーテルジ スルホン酸ナトリウム につき実施例 1~1 2と同様に処 理するとともに流動性を測定した。その値を表2に示 す。また、上記アルミナ粉末に対し、界面活性剤処理し ないものを比較例3とし、その流動性を測定し、その値 を表2に示す。

[0018] [表 2]

足種例 185. 比較例 185.	樹 水 名 及 び 極度分布	财油银行剂名	is in U (w t N)	ENNE (P)
火絶別しり	テクン機 アルミニウム 日~40 µm	アルキルナフタレン スルホン被ナトリウム	0. 03	39
" 20			0.06	3 3
" 21			0. 20	24
土於 17 2		*** **	Ü	44
工品別22		アルキルナフタレン スルホン酸 ととりウム	0.01	8.8
# 23			0. 03	50
" 24			0.06	44
» 25			2. 0	41
n 25			3. 0	40
# 27		The Parties of the Control of the Co	0, 01	85
		アルキルジフェニル	0.03	58
<i>"</i> 29		エーテルジスルホン酸	0.06	42
# 30		ナトリウム	2. 0	40
# 31			3. 0	3.9
比較男 3			0	95

[0019] 実施例32~40および比較例4 平均粒子径 d 50= 30 μ m、 粒度分布 8~60 μ m の ジルコンサンド (Z r O2 - S i O2) 粉末に対し、実施関1~18で使用した3種類の界面活性割を用い、表3 に示す添加量を実施例1~18と同様に処理し、実施例32~40の溶射材料を造り、それぞれの流動性を測定 した。その値を表3に示す。また、上記の粉末に対し、 界面活性剤で処理しないものを比較例4とし、その流動 性を測り、その値も表3に示す。 【ロロ20】

[表3]

美维图 50. 法秘酬 86.	粉末名級び 物度分布	界血质性限名	返加放 (wt%)	概動性 (秒)
実施例32			c. oa	1.9
# 33	1 1	アルキルナブクレン スルキン 食ナ トリウム	C. OF	1 (3
# 34			C. I	17
, 14 3 b		アルキルジフェニル	0. 03	3.0
* 36	ジルコンサンド	ューテルジスルホン酸	0. 06	18
# 30 # 37	8.~60 µm	ラトリウム	0.1	18
» 38	4	India to transmission	0.03	19
# 39		ド デ シ ル ペ ン ゼ ン メルホン健ナトリウム	0, 06	3 9
			0. 1	9
. 40			0	24
比較問日		1	0.03	10
少族何 4 1	_	アルキルナフタレン	0. 05	14
s 42	-1	スルボン酸ナトリウム	0.1	13
» A:	10~70 am	4 .,	0	1.8
比权等:	i }			<u>``</u>

[0021] 実施例41~43および比較例5 平均粒子径 d 50= 37 μm、粒度分布 1 0~7 0 μmの ジルコンサンド(Z r 02 - S 1 02) 粉末に対し、実 施例 1 で使用したアルキルナフタレンスルホン酸ナトリ ウム を表3に示す添加量にて実施例 1 と同様に処理し、 実施例41~43の溶射材料を得た、その流動性を実施 例1と同様に測定し、その値を表3に示す。また、該界面活性剤で処理していないものを比較例5とし、その流 動性を測り、その値も表3に示す。 【0022】実施例44~53および比較例5

平均粒子径 d 50= B µ m、粒度分布 2 ~ 2 O µ m の 1 3 w t % イットリア安定化ジルコニア(Z r O2 - 13w t % Y2 O3) 粉末に対し、実施例 1~12で使用した アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム およびアルキ ルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム につき表4に示す済加度にて実施例1~12と同様に処理すると ともに流動性を測定した。その値を表 4に示す。また、 上記粉末に対し、男面活性剤処理しないものを比較例5 とし、その流動性を測定し、その値を表4に示す。 【0023】実施例54~52および比較例7

平均粒子径d 50= 7 μm、粒度分布2~2 0 μmの8w ~18と同様に処理するとともに流動性を測定した。その値を表4に示す。また、上記枌末に対し、界面活性刺処理しないものを比較例7とし、その流動性を測定し、 その値を表4に示す。 [0024]

【表4】	·		103 km W E	海動性
彩熱閉 Mi 比較例 Na	粉水岩液母 种便的布	界面活线图名	活加量 (wt%)	(fy)
主教例はな	\$6(# 51 d)	アルキルナフタレン スルホンMナトリウム	0. 01	40
# 45			0.03	3 2
* 46	1		0. 06	20
# 47	20-		2. 0	13
2 48	13m/3/7/d/s		3. 0	1.7
» 49	2~20µm		0. 01	4 2
# 5 O		アルキルジフェニル	0.03	35
# 51	-	ニー・テルジスルホン壁	O. G 6	22
" 52	1	ナトリウム	2. C	20
e 53	-		3. C	18
比較外の			0	5.5
天政例5 4		アルキルナフタレン	0.03	38
# 55	1	スルボン酸ナトリウム	0. 06	25
» ៦fi		スルボラボテトリウム	D. 1	2.4
J 57		アルキルジフェニル	0. 03	40
* 58		ニーテルジスルギン酸	O. 0B	27
.v 5 €	8 et. 37 a D a	ナトリウム	0. 1	2.5
0 6) - 5~50 um	ドデシルペンゼン	0. 03	37
" G		スルホンサナトリウム	0. 06	24
# 82		人心のノ東ノトラウル	0. 1	23
比较到:			O	60

【発明の効果】粒度分布を限定した本発明の溶射材料を プラズマ溶射等に使用すると流動性が従来品に比べて数 **政僚れているため、溶射材料粉末を安定して送り込むこ** とができ、良質な特性の溶射皮膜が得られ、耐食性、耐 犘 耗性の向上にも役立つことができる。

출력 일자: 2004/11/24

발송번호 : 9-5-2004-049337512

발송일자: 2004.11.23

제출기일: 2005.01.23

수신 : 서울 강남구 역삼동647-9,한국지식재산센

터10층(특허법인다래)

김경옥 귀하

135-080

OEI Prom

LEC International IP & LAW GROUP

2004 11.

KIPO

26

특허청 의견제출통지서

명칭 니뽄 가이시 가부시키가이샤 (출원인코드: 519980849695) 출원인

주소 일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 스다쵸 2-56

성명 김경옥 대리인

주소 서울 강남구 역삼동647-9,한국지식재산센터10층(특허법인다래)

10-2002-0041895 출원번호

이트리아-알루미나 복합 산화물막의 제조 방법,이트리아-알루미나 복합 산화물막, 용사막, 내식성 부재및 저파티클 부재 발명의 명칭

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다.(상기제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장승인통지는 하지 않습니다.)

[이 유]

이 출원의 특허청구범위 제1항 내지 제49항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분 야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특 허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

[아래]

인용문헌 : 일본 공개특허공보 평8-290977호

본원발명은 이트리아 분말과 알루미나 분말의 혼합 분말을 기재에 용사함으로써 이트리아-알루미나 복합 산화물로 이루어지는 용사막을 성막하는 것에 관한 것으로서 이트리아 분말의 50% 평균 입자 지름이 0.1 ㎞ 이상, 100 ㎞ 이하이며, 알루미나 분말의 50% 평균 입자 지름이 0.1 ㎞ 이상, 100 ㎞ 이하로 구성하는 것을 특징으로 하는 것인 바,

인용발명에는 용사물질로서 알루미나, 티타니아, 이트리아 등의 물질이 하나 이상 포함된 혼합분말을 사용하는 구성이 나타나 있는 바, 양자는 이트리아-알루미나 혼합 산화물을 사용한 점에서 그구성이 실질적으로 동일한 것이고, 기타 종속항에서 세부 조성, 플라즈마 가스의 종류 및 표면층의성질 등을 한정하였으나, 이는 본원발명의 기술적 과제와 직접적으로 연관된 기술적 의의를 가지지아니하는 것들로서 당업자가 필요에 의하여 임의로 채택할 수 있는 정도의 것들에 불과한 것임.

* 국제조사보고서의 써치리포트에 첨부된 "김 희재 논문"을 제출하여 주시기 바랍니다.

[첨 부] 첨부1 일본공개특허공보 평08-290977호(1996.11.05) 1부. 끝.

출력 일자: 2004/11/24

2004.11.23

특허청

기계금속심사국 금속심사담당관실

심사관 조지훈

<<안내>>

문의사항이 있으시면 & 042)481-5528 로 문의하시기 바랍니다. 서식 또는 절차에 대하여는 특허고객 훨센터 & 1544-8080으로 문의하시기 바랍니다.

특허청 직원 모두는 깨끗한 특허행정의 구현을 위하여 최선율 다하고 있습니다. 만일 업무처리과정에서 직원의 부조리행 위가 있으면 신고하여 주시기 바랍니다.

▶ 홈페이지(www.kipo.go.kr)내 부조리신고센터

(訳 文)

特 許 庁 意見提出通知書

出 願 人 氏 名 日本碍子株式会社

住 所 日本国愛知県名古屋市瑞穂区須田町2-56

代 理 人 氏 名 リーインターナショナル特許法律事務所

住 所 ソウル特別市中区忠武路3街60-1極東ビル14階

出願番号

10-2002-0041895

発明の名称

イットリアーアルミナ複合酸化物膜の製造方法、イットリアーアルミナ複合酸化物膜、溶射膜、耐蝕性部材および低パーティクル部材

この出願に対する審査の結果、下記のような拒絶の理由があって、特許法第63条の規定によりこれを通知するので、意見があるかまたは補正が必要な場合には、2005年1月23日までに意見書[特許法施行規則別紙第25号の2書式]又は/及び補正書[特許法施行規則別紙第5号書式]を提出されたい(上記提出期日は、毎回1ヶ月単位で延長申請することができ、この申請に対する期間延長承認は別に通知しません)。

〔理由〕

この出願の特許請求の範囲第 $1\sim4$ 9項に記載された発明は、その出願前にこの発明が属する技術分野で通常の知識を有する者が下記に指摘した事項により容易に発明できたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができません。

引用例:日本国特開平08-290977号

本願発明は、イットリア粉末とアルミナ粉末の混合粉末を基体に溶射することにより、イットリアーアルミナ複合酸化物でなされる溶射膜を成膜するもので、イットリア粉末の50%平均粒径が $0.1~\mu$ m以上、 $100~\mu$ m以下であり、アルミナ粉末の50%平均粒 直が $0.1~\mu$ m以上、 $100~\mu$ m以下で構成されることを特徴とするところ、

引用例には、溶射物質としてアルミナ、チタニア、イットリア等の物質が1つ以上含まれた混合粉末を使用する構成が示されているところ、両者はイットリアーアルミナ混合酸化物を使用した点においてその構成が実質的に同一のものであり、他には、従属項において、細部組成、プラズマガスの種類及び表面層の性質等を限定したが、これは本願発明の技術的課題と直接的に連関する技術的意義を有しないものであって、当業者が必要に応じて任意に採択できる程度のものに過ぎない。

*国際調査報告書のサーチリポートに添付された「金ヒゼ論文」を提出してください。 [添付]

引用例:日本国特開平08-290977(1996年11月5日公開) 1部 以上

2004.11.23

特 許 庁

機械金属審査局 金属審査担当官室 審査官